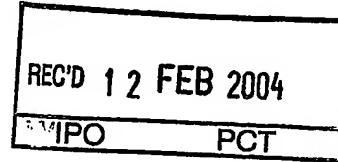


BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Aktenzeichen: 102 59 491.0

Anmeldetag: 19. Dezember 2002

Anmelder/Inhaber: Basell Polyolefine GmbH,
Wesseling/DE

Bezeichnung: Polyethylen Formmasse zum Herstellen von
Behältern durch Blasformen und damit her-
gestellte Kleinhohlkörper

IPC: C 08 L, C 08 F, B 29 C

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 25. September 2003
Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident
Im Auftrag

Basell Polyolefine GmbH

Titel: Polyethylen Formmasse zum Herstellen von
Behältern durch Blasformen und damit hergestellte
Kleinhohlkörper

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Polyethylen
Formmasse mit multimodaler Molmassenverteilung, die sich
besonders eignet zum Blasformen von Kleinhohlkörpern mit
einem Fassungsvermögen im Bereich von 200 bis 2000 ml, und
ein Verfahren zum Herstellen dieser Formmasse in Gegenwart
eines katalytischen Systems aus Ziegler Katalysator und
Cokatalysator über eine mehrstufige, aus aufeinander-
folgenden Flüssigphasenpolymerisationen bestehenden
Reaktionsabfolge. Die Erfindung betrifft ferner aus der
Formmasse durch Blasformen hergestellte Kleinhohlkörper.

Polyethylen wird in großem Umfang zur Herstellung von Form-
teilen aller Art verwendet, zu denen ein Werkstoff mit
besonders hoher mechanischer Festigkeit, hoher Korrosions-
beständigkeit und absolut zuverlässiger Langzeit-
beständigkeit benötigt wird. Polyethylen hat zudem den
besonderen Vorteil, dass es daneben auch eine gute
chemische Beständigkeit aufweist und ein geringes Eigen-
gewicht besitzt.

Die EP-A-603,935 beschreibt bereits eine Formmasse auf
Basis von Polyethylen, die eine bimodale
Molmassenverteilung besitzt und die sich zur Herstellung
von Formteilen mit guten mechanischen Eigenschaften eignet.

Ein Werkstoff mit einer noch weiter verbreiterten Mol-
massenverteilung ist in der US-PS 5,338,589 beschrieben und
wird mit einem hochaktiven Katalysator hergestellt, der aus

- der WO 91/18934 bekannt ist und bei dem das Magnesium-alkoholat als gelförmige Suspension eingesetzt wird. Überraschend wurde gefunden, dass der Einsatz dieses Werkstoffes in Formteilen, insbesondere in Röhren, eine
- 5 gleichzeitige Verbesserung der in teilkristallinen Thermoplasten üblicherweise gegenläufigen Eigenschaften Steifigkeit und Kriechneigung einerseits und Spannungs- rissbeständigkeit und Zähigkeit andererseits ermöglicht.
- 10 Die bekannten bimodalen Produkte zeichnen sich aber insbesondere durch eine relativ geringe Schmelzefestigkeit bei der Verarbeitung aus. Dabei kommt es immer wieder zum Aufreißen der Formteile im Schmelzezustand während der Verfestigung und damit zu unannehbaren Instabilitäten im Extrusionsprozess. Ferner wird, insbesondere bei der Herstellung dickwandiger Behälter, eine Ungleichmäßigkeit der Wanddicke beobachtet, deren Ursache ein Abfließen der Schmelze vom oberen in räumlich tiefer gelegene untere Bereiche ist.
- 15
- 20 Aufgabe der vorliegenden Erfindung war somit die Entwicklung einer Polyethylen Formmasse, mit der sich gegenüber allen bekannten Werkstoffen eine noch bessere Verarbeitung zu Kleinhohlkörpern nach dem Blasformverfahren ermöglichen lässt. Insbesondere soll die Formmasse durch ihre besonders hohe Schmelzefestigkeit einen stabilen Extrusionsprozess über eine lange Zeitdauer ermöglichen und durch ihre gezielt eingestellte Schwellrate eine optimale Wanddickensteuerung zulassen.
- 25
- 30 Gelöst wird diese Aufgabe durch eine Formmasse der eingangs genannten Gattung, deren Kennzeichenmerkmale darin zu sehen sind, dass sie 50 bis 58 Gew.-% eines niedermolekularen Ethenhomopolymers A, 18 bis 22 Gew.-% eines hochmolekularen Copolymers B aus Ethen und einem anderen

Olefin mit 4 bis 8 C-Atomen und 24 bis 28 Gew.-% eines ultrahochmolekularen Ethylen-copolymers C enthält, wobei alle Prozentangaben bezogen sind auf das Gesamtgewicht der Formmasse.

5

Die Erfindung betrifft ferner auch ein Verfahren zum Herstellen dieser Formmasse in kaskadierter Suspensions-polymerisation und Kleinhohlkörper mit einem Fassungsvermögen im Bereich von 200 bis 2000 ml aus dieser Formmasse mit ganz hervorragenden mechanischen Festigkeits-eigenschaften.

Die erfindungsgemäße Polyethylen Formmasse besitzt eine Dichte bei einer Temperatur von 23 °C im Bereich von 0,956 bis 0,958 g/cm³ und eine breite trimodale Molmassen-verteilung. Das hochmolekulare Copolymer B enthält nur geringe Anteile an weiteren Olefinmonomereinheiten mit 4 bis 8 C-Atomen, nämlich von 0,3 bis 0,6 Gew.-%. Beispiele für solche Comonomere sind 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 1-Octen oder 4-Methylpenten-1. Das ultrahochmolekulare Ethylenhomo- oder -copolymer C enthält ebenfalls eines oder mehrere der vorstehend genannten Comonomeren in einer Menge im Bereich von 1 bis 2 Gew.-%.

25

Die erfindungsgemäße Formmasse besitzt ferner einen Schmelzflussindex gemäß ISO 1133, ausgedrückt als MFI_{190/5}, im Bereich von 1,2 bis 1,6 dg/min und eine Viskositätszahl VZ_{ges}, gemessen nach ISO/R 1191 in Dekalin bei einer Temperatur von 135 °C, im Bereich von 260 bis 340, insbesondere von 280 bis 320 cm³/g.

Die Trimodalität kann als Maß für die Lage der Schwerpunkte der drei Einzelmolmassenverteilungen mit Hilfe der Viskositätszahlen VZ nach ISO/R 1191 der in den aufeinander-

folgenden Polymerisationsstufen gebildeten Polymeren beschrieben werden. Hierbei sind folgende Bandbreiten der in den einzelnen Reaktionsstufen gebildeten Polymeren zu berücksichtigen:

5

Die an dem Polymer nach der ersten Polymerisationsstufe gemessene Viskositätszahl VZ_1 ist identisch mit der Viskositätszahl VZ_A des niedermolekularen Polyethylen A und liegt erfindungsgemäß im Bereich von 70 bis 90 cm^3/g .

10

Die an dem Polymer nach der zweiten Polymerisationsstufe gemessene Viskositätszahl VZ_2 entspricht nicht VZ_B des in der zweiten Polymerisationsstufe gebildeten höhermolekularen Polyethylen B, die sich nur rechnerisch

15 bestimmen lässt, sondern sie stellt die Viskositätszahl des Gemisches aus Polymer A plus Polymer B dar. VZ_2 liegt erfindungsgemäß im Bereich von 150 bis 180 cm^3/g .

Die an dem Polymer nach der dritten Polymerisationsstufe 20 gemessene Viskositätszahl VZ_3 entspricht nicht VZ_C für das in der dritten Polymerisationsstufe gebildete ultrahochmolekulare Copolymer C, die sich ebenfalls nur rechnerisch ermitteln lässt, sondern sie stellt die Viskositätszahl des Gemisches aus Polymer A, Polymer B plus Polymer C dar. VZ_3 25 liegt erfindungsgemäß im Bereich von 260 bis 340, insbesondere von 280 bis 320 cm^3/g .

Das Polyethylen wird durch Polymerisation der Monomeren in Suspension bei Temperaturen im Bereich von 70 bis 90 °C, 30 vorzugsweise von 80 bis 90 °C, einem Druck im Bereich von 2 bis 10 bar und in Gegenwart eines hochaktiven Ziegler-Katalysators erhalten, der aus einer Übergangsmetallverbindung und einer aluminiumorganischen Verbindung

zusammengesetzt ist. Die Polymerisation wird dreistufig, d.h. in drei hintereinander geschalteten Stufen geführt, wobei die Molmasse jeweils mit Hilfe von zudosiertem Wasserstoff geregelt wird.

5

Die erfindungsgemäße Polyethylen Formmasse kann neben dem Polyethylen noch weitere Zusatzstoffe enthalten. Solche Zusatzstoffe sind beispielsweise Wärmestabilisatoren, Antioxidantien, UV-Absorber, Lichtschutzmittel, Metalldesaktivatoren, peroxidzerstörende Verbindungen, basische Costabilisatoren in Mengen von 0 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 5 Gew.-%, aber auch Füllstoffe, Verstärkungsmittel, Weichmacher, Gleitmittel, Emulgatoren, Pigmente, optische Aufheller, Flammenschutzmittel, Antistatika, Treibmittel oder Kombinationen von diesen in Gesamt Mengen von 0 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung.

Die erfindungsgemäße Formmasse eignet sich besonders gut zur Herstellung von Kleinhohlkörpern nach dem Blasformverfahren, indem die Polyethylen Formmasse zunächst in einem Extruder bei Temperaturen im Bereich von 200 bis 250 °C plastifiziert und dann durch eine Düse in eine Blasform ausgepresst und dort abgekühlt wird.

25

Die erfindungsgemäße Formmasse lässt sich besonders gut nach dem Blasformverfahren zu Kleinhohlkörpern verarbeiten, weil sie eine Schwellrate im Bereich von 125 bis 140 % besitzt, und die damit hergestellten Kleinhohlkörper weisen besonders hohe mechanische Festigkeit auf, weil die erfindungsgemäße Formmasse eine Kerbschlagzähigkeit (ISO) im Bereich von 8 bis 14 kJ/m² und eine Spannungsrißfestigkeit (FNCT) im Bereich von 10 bis 20 h besitzt.

Die Kerbschlagzähigkeit_{ISO} wird nach der ISO 179-1/1eA / DIN

53453 bei -30 °C gemessen. Die Dimension der Probe beträgt 10 x 4 x 80 mm, wobei eine V-Kerbe mit einem Winkel von 45°, einer Tiefe von 2 mm und einem Kerbgrundradius von 0,25 mm eingenutzt wird.

5

Die Spannungsrißfestigkeit der erfindungsgemäßen Formmasse wird nach einer internen Messmethode ermittelt und in h angegeben. Diese Labormethode ist von M. Fleißner in Kunststoffe 77 (1987), S. 45 ff, beschrieben und entspricht der inzwischen geltenden ISO/CD 16770. Die Publikation zeigt, dass zwischen der Bestimmung des langsamen Risswachstums im Zeitstandversuch an rundum gekerbten Probestäben und dem spröden Ast der Zeitstandsinndruckprüfung nach ISO 1167 ein Zusammenhang besteht. Eine Verkürzung der Zeit bis zum Versagen wird durch die Verkürzung der Rissinitiierungszeit durch die Kerbe (1,6 mm/Rasierklinge) in Ethylenglykol als spannungsrißförderndem Medium bei einer Temperatur von 80 °C und einer Zugspannung von 3,5 MPa erreicht. Die Probenherstellung erfolgt, indem drei Probekörper mit den Abmessungen 10 x 10 x 90 mm aus einer 10 mm dicken Pressplatte herausgesägt werden. Die Probekörper werden rundum mit einer Rasierklinge in einer eigens dafür angefertigten Kerbvorrichtung (siehe Abbildung 5 in der Publikation) in der Mitte gekerbt. Die Kerbtiefe beträgt 1,6 mm.

25

Beispiel 1

Die Polymerisation von Ethylen wurde in einem kontinuierlichen Verfahren in drei hintereinander in Serie geschalteten Reaktoren betrieben. In den ersten Reaktor wurde ein Ziegler Katalysator, der nach der Vorschrift der WO 91/18934, Beispiel 2, hergestellt wurde und in der WO

die Operations-Nummer 2.2 hat, in einer Menge von 0,08 mmol/h eingespeist, zusätzlich ausreichend Suspensionsmittel (Hexan), Ethylen und Wasserstoff. Die Menge an Ethylen (= 75,6 kg/h) und die Menge an Wasserstoff (= 68 g/h) wurden so eingestellt, dass im Gasraum des ersten Reaktors ein prozentualer Anteil von 25 bis 26 Vol.-% Ethylen und ein prozentualer Anteil von 65 Vol.-% Wasserstoff gemessen wurden, der Rest war ein Gemisch aus Stickstoff und verdampftem Suspensionsmittel.

10

Die Polymerisation in dem ersten Reaktor wurde bei einer Temperatur von 84 °C durchgeführt.

Die Suspension aus dem ersten Reaktor wurde danach in einen zweiten Reaktor überführt in dem der prozentuale Anteil an Wasserstoff im Gasraum auf 7 bis 9 Vol.-% reduziert war und in den neben einer Menge von 28 kg/h an Ethylen zusätzlich eine Menge von 120 g/h an 1-Buten zugegeben wurden. Die Reduzierung der Menge an Wasserstoff erfolgte über eine H₂-Zwischenentspannung. Im Gasraum des zweiten Reaktors wurden 73 Vol.-% Ethylen, 8 Vol.-% Wasserstoff und 0,82 Vol.-% 1-Buten gemessen, der Rest war ein Gemisch aus Stickstoff und verdampftem Suspensionsmittel.

25

Die Polymerisation in dem zweiten Reaktor wurde bei einer Temperatur von 83 °C durchgeführt.

Die Suspension aus dem zweiten Reaktor wurde über eine weitere H₂-Zwischenentspannung, mit der die Menge an Wasserstoff in dem Gasraum im dritten Reaktor auf 2,5 Vol.-% eingestellt wurde, in den dritten Reaktor überführt.

In den dritten Reaktor wurde neben einer Menge von 36 kg/h an Ethylen zusätzlich eine Menge von 420 g/h 1-Buten

ingegeben. Im Gasraum des dritten Reaktors wurde ein prozentualer Anteil an Ethylen von 87 Vol.-%, ein prozentualer Anteil von Wasserstoff von 2,5 Vol.-% und ein prozentualer Anteil von 1-Buten von 1,2 Vol.-% gemessen,

- 5 der Rest war ein Gemisch aus Stickstoff und verdampftem Suspensionsmittel.

Die Polymerisation in dem dritten Reaktor wurde bei einer Temperatur von 83 °C durchgeführt.

- 10 Die für die vorstehend beschriebene, kaskadierte Fahrweise erforderliche Langzeitaktivität des Polymerisationskatalysators wurde durch einen speziell entwickelten Ziegler Katalysator mit der in der eingangs genannten WO 91/18934
15 angegebenen Zusammensetzung gewährleistet. Ein Maß für die Tauglichkeit dieses Katalysators ist seine extrem hohe Wasserstoffansprechbarkeit und seine über eine lange Zeitdauer von 1 bis 8 h gleichbleibend hohe Aktivität.

- 20 Die den dritten Reaktor verlassende Polymersuspension wird nach Abtrennen des Suspensionsmittels und Trocknen des Pulvers der Granulierung zugeführt.

- 25 Die für die nach Beispiel 1 hergestellte Polyethylen Formmasse geltenden Viskositätszahlen und Mengenanteile w_A , w_B und w_C an Polymer A, B und C sind in der nachfolgend aufgeführten Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1

Beispiel	1
W _A [Gew.-%]	54
W _B [Gew.-%]	20
W _C [Gew.-%]	26
VZ ₁ [cm ³ /g]	80
VZ ₂ [cm ³ /g]	165
VZ _{ges} [cm ³ /g]	304
SR	136 %
FNCT	18 h
KSZ _{Iso}	11 kJ/m ²

Die Abkürzungen der physikalischen Eigenschaften in der

5 Tabelle 2 haben die folgende Bedeutung:

- SR (= Schwellrate) in [%] gemessen in einem Hochdruckkapillarrheometer bei einer Scherrate von 1440 1/s in einer 2/2 Rundlochdüse mit einem konischen Einlauf (Winkel = 15 °) bei einer Temperatur von 190 °C.
- FNCT = Spannungsrisbeständigkeit (Full Notch Creep Test) gemessen nach der internen Messmethode nach M. Fleißner in [h],
- KSZ_{Iso} = Kerbschlagzähigkeit, gemessen nach ISO 179-1/1eA / DIN 53453 in [kJ/m²] bei -30 °C,

* * * * *

Patentansprüche

- 5 1. Polyethylen Formmasse mit multimodaler Molmassenverteilung, die eine Dichte bei einer Temperatur von 23 °C im Bereich von 0,956 bis 0,958 g/cm³ besitzt und einen MFI_{190/5} im Bereich von 1,2 bis 1,6 dg/min und die 50 bis 58 Gew.-% eines niedermolekularen Ethylenhomopolymers A, 18 bis 22 Gew.-% eines hochmolekularen Copolymers B aus Ethylen und einem anderen Olefin mit 4 bis 8 C-Atomen und 24 bis 28 Gew.-% eines ultrahochmolekularen Ethylen-copolymers C enthält, wobei alle Prozentangaben bezogen sind auf das Gesamtgewicht der Formmasse.
- 10 2. Polyethylen Formmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das hochmolekulare Copolymer B geringe Anteile an Comonomer mit 4 bis 8 C-Atomen von 0,3 bis 0,6 Gew.-% enthält, bezogen auf das Gewicht an Copolymer B, und dass das ultrahochmolekulare Ethylen-copolymer C Comonomere in einer Menge im Bereich von 1 bis 2 Gew.-% enthält, bezogen auf das Gewicht von Copolymer C.
- 15 25 3. Polyethylen Formmasse nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Comonomer 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 1 Octen, 4-Methylpenten-1 oder Mischungen von diesen enthält.
- 30 4. Polyethylen Formmasse nach einem oder nach mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass sie eine Viskositätszahl VZ_{ges}, gemessen nach ISO/R 1191 in Dekalin bei einer Temperatur von 135 °C, im Bereich von

260 bis 340 cm³/g besitzt, vorzugsweise von 280 bis 320 cm³/g.

5. Polyethylen Formmasse nach einem oder nach mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass sie eine Schwellrate im Bereich von 125 bis 140 % besitzt, dass sie eine Kerbschlagzähigkeit (ISO) im Bereich von 8 bis 14 kJ/m² besitzt und dass sie eine Spannungsrißfestigkeit (FNCT) im Bereich von 10 bis 20 h besitzt.
- 10 6. Verfahren zum Herstellen einer Polyethylen Formmasse nach einem oder nach mehreren der Ansprüche 1 bis 5, bei dem die Polymerisation der Monomeren in Suspension bei Temperaturen im Bereich von 20 bis 120 °C, einem Druck im Bereich von 2 bis 10 bar und in Gegenwart eines hochaktiven Ziegler-Katalysators durchgeführt wird, der aus einer Übergangsmetallverbindung und einer aluminiumorganischen Verbindung zusammengesetzt ist, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerisation dreistufig geführt wird, wobei die Molmasse des in jeder Stufe hergestellten Polyethylenes jeweils mit Hilfe von Wasserstoff geregelt wird.
- 15 7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass in der ersten Polymerisationsstufe die Wasserstoffkonzentration so eingestellt wird, dass die Viskositätszahl VZ₁ des niedermolekularen Polyethylenes A im Bereich von 70 bis 90 cm³/g liegt.
- 20 8. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass in der zweiten Polymerisationsstufe die Wasserstoffkonzentration so eingestellt wird, dass die Viskositätszahl VZ₂ des Gemisches aus Polymer A plus Polymer B im Bereich von 150 bis 180 cm³/g liegt.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass in der dritten Polymerisationsstufe die Wasserstoffkonzentration so eingestellt wird, dass die Viskositätszahl VZ_3 des Gemisches aus Polymer A, Polymer B plus Polymer C im Bereich von 260 bis 340 cm^3/g liegt, insbesondere von 280 bis 320 cm^3/g .
- 5
10. Verwendung einer Polyethylen Formmasse nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5 zur Herstellung von Kleinhohlkörpern mit einem Inhalt im Bereich von 200 bis 2000 ml, wobei die Polyethylen Formmasse zunächst in einem Extruder bei Temperaturen im Bereich von 200 bis 250 °C plastifiziert und dann durch eine Düse in eine Blasform gepresst und dort abgekühlt wird.
- 15

Zusammenfassung

Titel: Polyethylen Formmasse zum Herstellen von
Behältern durch Blasformen und damit hergestellte
5 Kleinhohlkörper

Die Erfindung betrifft eine Polyethylen Formmasse mit
multimodaler Molmassenverteilung, die sich besonders eignet
zum Blasformen von Kleinhohlkörpern mit einem Fassungs-
10 vermögen im Bereich von 200 bis 2000 ml. Die Formmasse
besitzt eine Dichte bei einer Temperatur von 23 °C im
Bereich von 0,956 bis 0,958 g/cm³ und einen MFI_{190/5} im
Bereich von 1,2 bis 1,6 dg/min. Sie enthält 50 bis 58
Gew.-% eines niedermolekularen Ethylenhomopolymers A,
15 18 bis 22 Gew.-% eines hochmolekularen Copolymers B aus
Ethylen und einem anderen Olefin mit 4 bis 8 C-Atomen und
24 bis 28 Gew.-% eines ultrahochmolekularen Ethylen-
copolymers C.

20

* * * *